

SENSORES BASADOS EN MEZCLAS ELASTOMÉRICAS BR/EPDM/CB PARA DETECCIÓN DE VAPORES DE GASOLINA

Ingrid González, Rigoberto Ibarra y Alfredo Márquez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV) Miguel de Cervantes 120,
Complejo Industrial Chihuahua 31109 Chihuahua, Chih., México.

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo presenta un compuesto polimérico en forma de película capaz de detectar vapores de gasolina. Su matriz está compuesta por la mezcla de dos elastómeros Polibutadieno (BR) y Etileno-Propileno Dieno Terpolímero (EPDM) con una carga conductiva de negro de humo. Se realizaron pruebas a las películas de resistencia eléctrica estando éstas expuestas a vapores de gasolina en una cámara de medición fabricada especialmente para este experimento, Fig. 1. Los datos arrojados indican que todas las películas presentan un cambio de resistencia, sin embargo existe una formulación óptima para este efecto. Finalmente se realizó un análisis de los datos experimentales para poder encontrar un modelo que estimara el comportamiento de las películas.

Una aplicación de estos compuestos puede ser en el diseño de sensores para vapores de gasolina que estén basados en materiales que tengan propiedades físicas adecuadas para su manejo, de bajo costo y que además, den resultados favorables para una rápida y efectiva detección de los límites de explosividad, en estaciones de servicio o instalaciones petroquímicas.

Para elaborar el sensor en forma de película se realizaron mezclas a diferentes proporciones de los elastómeros BR/EPDM: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 todos con 30% de negro de humo. Los materiales empleados fueron Polibutadieno BR Tecnopul, EPDM Dupont, Negro de Humo Vulcan XC 72 Cabot Corp., Gasolina Magna Sin[®].

Actualmente no se tienen registros de trabajos elaborados a partir de sensores eléctricos de matriz polimérica para detección de vapores de gasolina que pudieran ayudar a regular y controlar una fuga de este hidrocarburo.

2. RESULTADOS.

Los valores de resistencia inicial para cada composición de BR/EPDM/NH se presentan en función del contenido de BR en la Fig. 2. Los valores de la resistencia inicial (R_0) para la película con 0% de BR (únicamente EPDM) presenta el valor más alto de resistencia con un poco más de 90 ohm. Los valores de resistencia van descendiendo de acuerdo a la disminución del EPDM en la mezcla hasta alcanzar el valor mínimo de resistencia para la película 100% BR con 45 ohm aproximadamente.

$$\Delta R\% = \frac{(R_s - R)}{R} \times 100$$

La Fig. 3 presenta el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica de las diferentes películas conductivas. En el eje de las ordenadas, $\Delta R\%$ representa la diferencia porcentual entre la resistencia de equilibrio R_s y la resistencia instantánea de la película R . La máxima variación en todo el intervalo de tiempo experimental, alrededor de 20 %, se observó en la película de composición BR/EPDM 25/75. También, puede apreciarse la existencia de una región constante o independiente del tiempo para el cambio porcentual de ΔR . El inicio de esta región se da a diferentes tiempos para cada muestra, siendo el menor para la película de EPDM (400 min) y, en el caso de la muestra 75/25, aún no ocurre al término del tiempo de prueba. Es común para todas las curvas un tiempo de respuesta relativamente corto ante la acción del disolvente; por ejemplo, alrededor de los 100 minutos, las tendencias de respuesta parecen definirse. El hecho de que sea la mezcla BR/EPDM 25/75 la que presenta la mayor variación total en resistencia en la Fig. 3, y no una película elaborada con un solo elastómero, muestra la existencia de un efecto sinérgico en este tipo de mezclas.

La Fig. 4 describe el aumento de la concentración de vapores de gasolina en la cámara de medición. En el eje de las abscisas, el tiempo en minutos, en el eje de las ordenadas la concentración de VOCs. Se observa una saturación representada por la región constante de la curva, alrededor de los 18,300 partes por millón (ppm) en un tiempo de aproximadamente 700 minutos. Puede apreciarse que el tipo de curva que se genera es similar a las obtenidas en cinéticas de conversiones para reacciones químicas, de tal forma que es posible obtener una constante de velocidad, que en este caso, representaría un coeficiente de transferencia de masa.⁽¹⁾

En la Fig. 5 se observa el comportamiento del cambio porcentual en peso con respecto a la composición de BR. En el eje de las ordenadas, $\square W\%$ representa la diferencia porcentual entre el peso final W_f y el peso inicial W_o de la película durante el ensayo. La película de 25% parece llegar a un equilibrio alrededor de los 500 minutos. Las demás películas siguen la tendencia de aumento de peso hasta el final de la prueba dándose la mayor absorción de disolvente por parte del EPDM (0% BR), siendo la película de 100% BR la que absorbe en menor cantidad el disolvente.

La Figura 6 relaciona el cambio porcentual en resistencia (ordenada) con la composición de BR (abscisa) a diferentes concentraciones de volátiles orgánicos VCOs. La gráfica describe comportamientos cercanos a líneas rectas (excepto la mezcla 75), por lo tanto puede decirse que ΔR es proporcional a la concentración de volátiles, hasta que la cámara se satura (18300 ppm aprox.)

La Fig. 7 presenta el cambio en peso (ordenada) en función de la concentración de vapores de gasolina para las diferentes mezclas BR/EPDM (abscisa). Pueden apreciarse dos pendientes para cada curva, la primera que llega hasta aproximadamente 12,000 ppm y una segunda a partir de este valor hasta 16,000 ppm. A simple vista, a partir de esta concentración se acelera la absorción de disolvente para la mayoría de las muestras.

3. DISCUSION.

En la fig. 1 la muestra EPDM presenta la mayor resistencia inicial, por lo tanto, se infiere una mayor dispersión de partículas conductivas, de tal manera que el efecto dispersivo de la difusión no se refleja tan significativamente en la caída de resistencia.⁽²⁾

Asimismo, la alta absorción del disolvente para esta muestra, indica que contiene una menor porción de moléculas adsorbidas en las partículas de negro de humo, que son las causantes del entrecruzamiento y la inhibición del hinchamiento.

Tal tiempo es suficiente para que las muestras de composición en peso BR/EPDM 0/100, 100/0 y 25/75 se saturen y obtengan el cambio porcentual máximo en resistencia, como se muestra en la Fig. 3; de estas muestras la 25/75 parece ser un candidato viable para la detección de este límite inferior de explosividad (16,000 ppm)^(3,4), dado su mayor cambio porcentual ΔR . Sin embargo, se debe tomar en cuenta que esta formulación presenta una de las resistencias iniciales más alta, como lo muestra la Fig. 2, lo que limita en cierto grado la aplicación de corrientes eléctricas para lograr una mayor sensibilidad.

La aparición de una región constante, donde no existe un cambio en resistencia está relacionada con el equilibrio que se da entre las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las moléculas (Fuerzas de Van der Waals) y la presión osmótica generada por la difusión del disolvente a través de la película. Es decir, a temperatura ambiente, la concentración de saturación que se alcanza, no es suficiente para inducir la segunda etapa del proceso de disolución: el rompimiento de las fuerzas intermoleculares que ocasiona la disolución del polímero⁽⁵⁾.

Las mediciones de la tensión superficial (T_s) y energía interfacial para los pares BR-CB, EPDM-CB indican que el negro de humo (CB) presenta una mayor afinidad hacia la fase de BR^(6,7), en virtud del menor valor de energía interfacial para el par BR-CB. Con base en este hecho, el negro de humo tenderá a ubicarse mayoritariamente en la fase BR^(8,9).

Teniendo en cuenta este factor, se puede argumentar que el mayor tiempo requerido para alcanzar el equilibrio a medida que aumenta la concentración de BR obedece a la menor difusión que ocurre en la fase de BR más rica en negro de humo. Se sabe que a medida que se incorpora una mayor cantidad de negro de humo, el hinchamiento es inhibido debido a que el negro de humo absorbe una porción importante de moléculas de hule, las cuales pueden extenderse desde una partícula a otra, provocando una estructura entrecruzada difícil de hinchar por parte del disolvente⁽¹⁰⁾. Asimismo, la inclusión de la fase rígida disminuye la porción disponible de polímero hinchable. El aumento de BR produce una mayor porción de hule enlazado o entrecruzado que inhibe en mayor grado la difusión de las muestras ricas en BR, de tal forma que la muestra 25/75 contiene una menor cantidad de hule enlazado que las posteriores y por lo tanto un aumento de peso.

Analizando los ángulos de contacto para las muestras 0/100 y 100/0 de la tabla 3.2, podemos sugerir que la gasolina tiende a interaccionar más con la fase de BR. Sin embargo, nuevamente debemos mencionar que la fase de BR forma una mayor cantidad de polímero adsorbido y entrecruzado con negro de

humo que el EPDM. De tal forma que la absorción global del sistema disminuye a mayores contenidos de BR.

En las curvas de la gráfica 6 y 7 se puede concluir que las películas alcanzan una rápida respuesta de cambio de resistencia para concentraciones de gasolina pequeñas; todas tienen una respuesta notable antes de llegar al límite inferior de explosividad (16,000 ppm) lo cual nos da un margen de detección amplio. Todas presentan un cambio en resistencia pudiendo servir como sensores del límite inferior de explosividad. La película 25% de BR tiene el mayor cambio significativo en resistencia, lo que ayuda a tener un valor más alto para una mejor detección. El comportamiento eléctrico que presenta cada mezcla en esta gráfica, sirve como referencia para conocer la concentración de la cámara, sin tener como variable el tiempo.

En la Fig. 7 los cuatro puntos que aparecen en las curvas, representan cuatro tiempos, de 3, 6, 9 y 15 hrs. Se puede apreciar que a las primeras 3 horas, la velocidad de saturación es grande (4000 ppm/hr) en la primera pendiente (12,000 ppm), pero considerando que las películas ocupan un área relativamente pequeña con respecto al área de la cámara, solo una parte de vapores es absorbida por ellas. Es por eso, que la variación en peso es muy pequeña, considerando la velocidad de saturación.

5. CONCLUSIONES.

Se obtuvo una amplia gama de comportamientos eléctricos de las mezclas de BR/EPDM medidos en resistencia eléctrica. La mezcla que tuvo un mejor comportamiento fue la de 25/75, así concluimos que al menos una mezcla nos brindó un porcentaje alto de cambio en resistencia a condiciones de temperatura y presión normales, volumen de la cámara, así como el equipo de detección empleado, siendo una opción para la elaboración de sensores.

El tiempo requerido para la detección del límite inferior de explosividad de cualquiera de las películas es de seis horas, teniendo un margen de saturación de gasolina de tres horas más. Se recomienda su uso solo una vez para evitar errores en las mediciones.

El porcentaje de disolvente absorbido por las películas, que interviene efectivamente en la separación de partículas conductivas, depende de la resistencia inicial del compuesto, es decir, el grado de dispersión inicial. Así, se explica que el EPDM absorbe una mayor cantidad de disolvente y sin embargo, presenta el menor cambio en resistencia.

6. REFERENCIAS.

1. H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, Prentice Hall, New Jersey (1999).
2. A.I. Medalia; *Mixing and Compounding of Polymers*; Zloczower; I.M. and Z. Tadmor; Chap. 15; *Hanser Publishers*; Munich (1994).
3. Southwest Pollution Prevention Center, UTEP, *Manual 1. Apéndice A, Límites Explosivos inferiores*.
4. Gary L. Borman; Kenneth W. Rangeland; *Combustion Engineering*. Limits of flammability in standar air % by volume.
5. Ira N. Levine, *FisicoQuímica*, Volumen I, Cuarta Edición Mc Graw Hill(1996).
6. D. Vesely, *Molecular sorption mechanism of solvent difusión in polymers*, *Polymer*, 42, 4417-4422,(2001).
7. Morrison Boyd, *Química Orgánica*, Quinta Edición, Addison Wesley,(1987).

8. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, S. Sumita, and K. Ishikawa, *Journal of Materials Science*, 17, 1610 (1982).
9. S. Asai, S. Kazuya, M. Sumita, and K. Miyasaka, *Polymer Journal* **24** (5), 415 (1992).
10. G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers*, John Wiley and Sons, New York (1965).

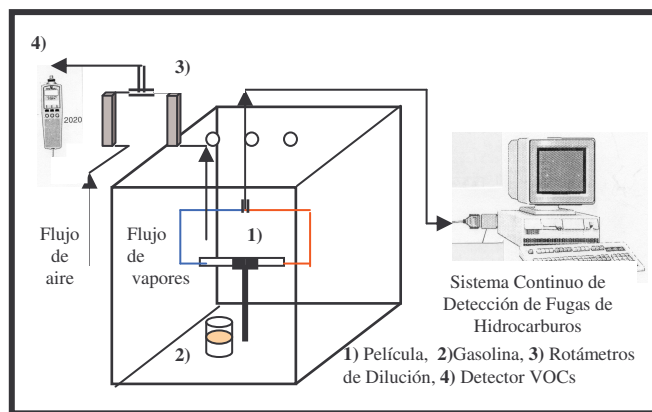


Figura 1: Montaje experimental para la evaluación de las películas.

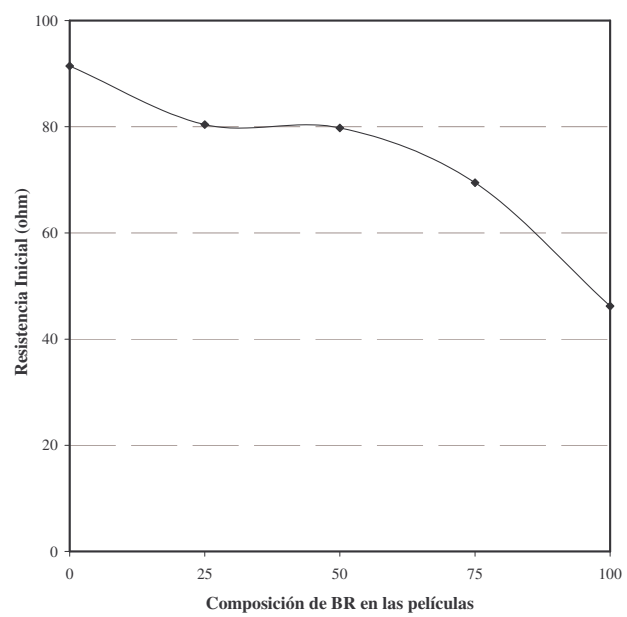


Fig. 2

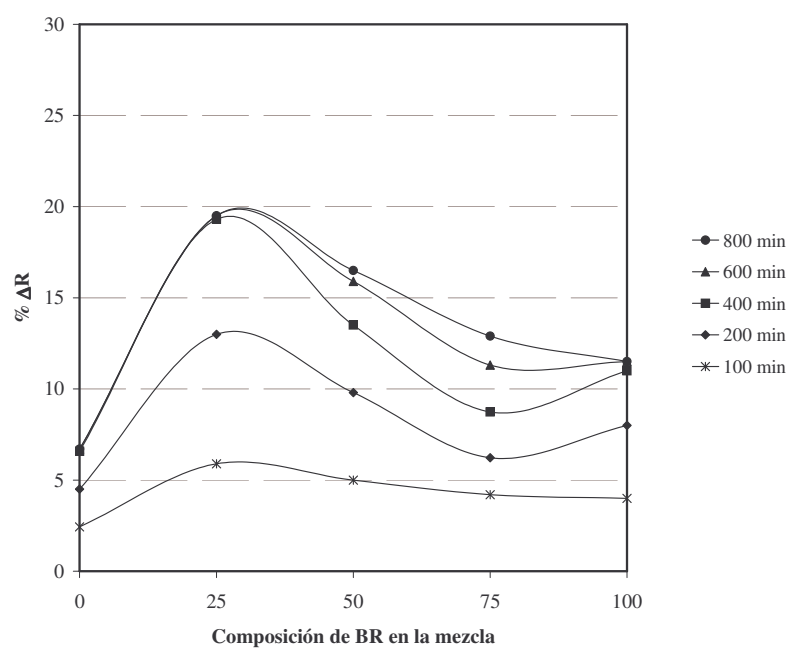


Fig. 3

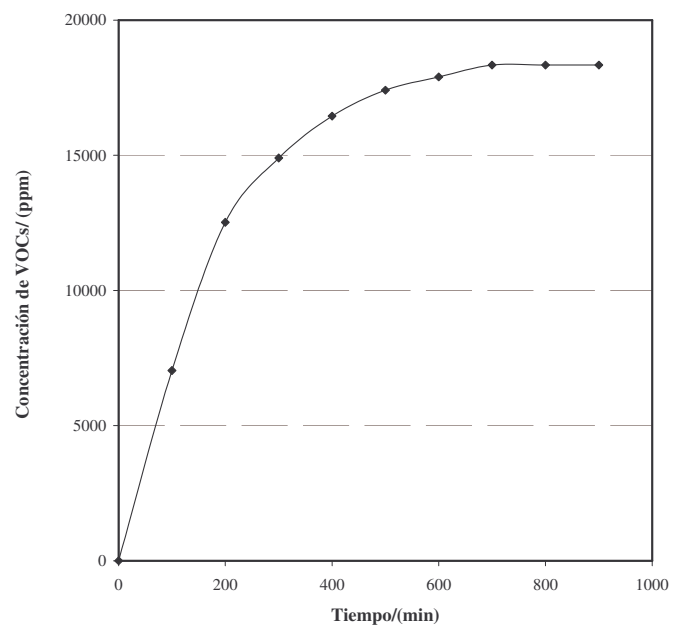


Figura 4.

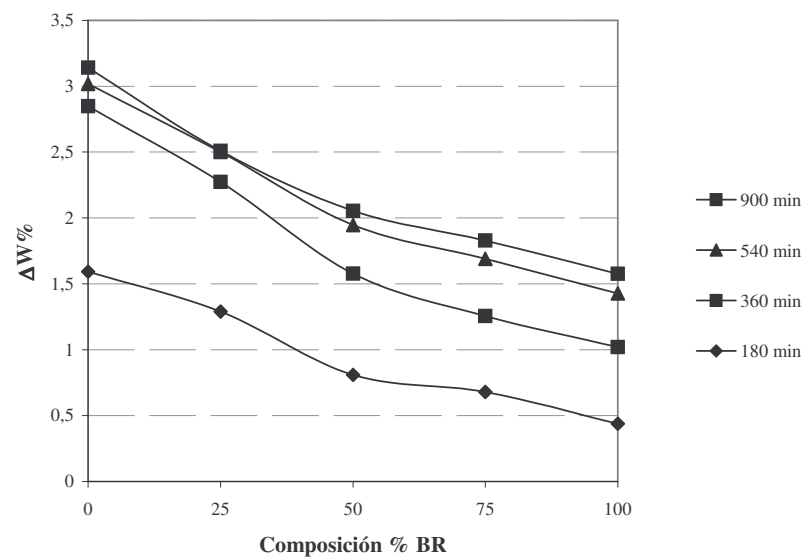


Figura 5.

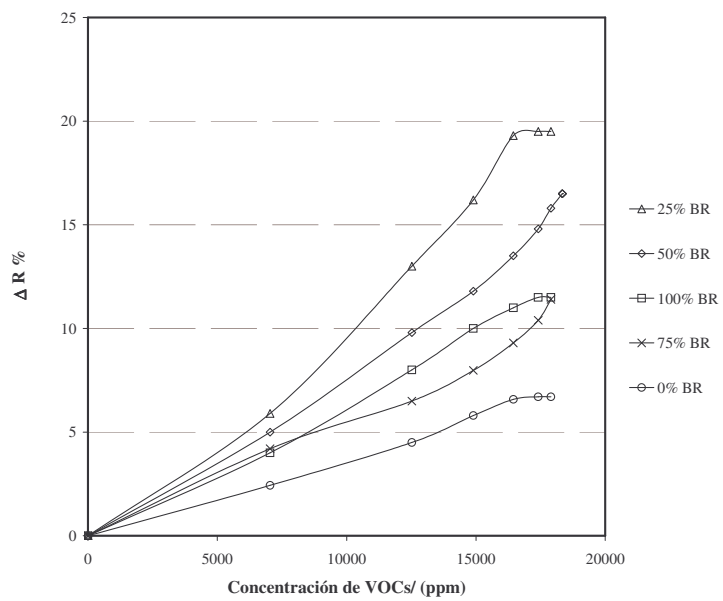


Figure 6

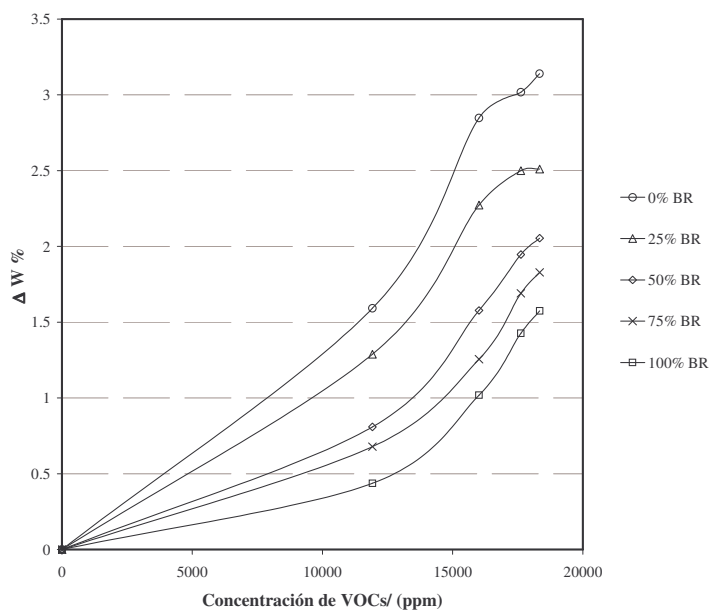


Figure 7